

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-252618

(43)Date of publication of application : 09.09.1994

(51)Int.Cl.

H01P 11/00
C04B 35/64
C04B 37/00
H01P 1/203
H01P 7/08
H05K 3/46

(21)Application number : 05-267971

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 30.09.1993

(72)Inventor : SUZUKI KAZUAKI
FURUBAYASHI MAKOTO
MIURA TARO
KAWAMURA KEIZO

(30)Priority

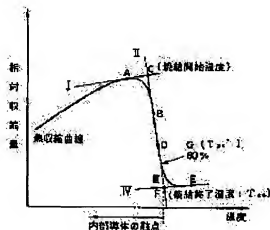
Priority number : 04361377 Priority date : 28.12.1992 Priority country : JP

(54) MULTI-LAYER CERAMIC COMPONENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the characteristic such as Q value by forming an internal pattern onto a specific dielectric ceramic material layer, laminating the layer onto a dielectric ceramic material layer and baking the laminated component at a temperature over the melting point of an inner conductor and below the boiling point.

CONSTITUTION: The multi-layer ceramic component is manufactured by forming an inner conductor pattern onto a green sheet made of a dielectric ceramic material, laminating green sheets, pressing through hot press and baking the pressed sheets. In this case, the dielectric ceramic material whose sintering end temperature obtained by a thermal contraction curve at a temperature rising rate of 200° C/hour is temperature over the melting point of the inner conductor. The sintering end temperature is a cross point F between tangential lines III, IV in the thermal contraction curve of the ceramic material. Thus, the structure of the inner conductor is made tight, the contact state of the conductor is improved and the Q value is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2658073

[Date of registration] 04.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-252618

(43) 公開日 平成6年(1994)9月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 P	11/00	G		
C 0 4 B	35/64	G		
	37/00	C		
H 0 1 P	1/203			
	7/08			
審査請求 未請求		請求項の数 1 0	F D	(全 1 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-267971

(22) 出願日 平成5年(1993)9月30日

(31) 優先権主張番号 特願平4-361377

(32) 優先日 平4(1992)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 鈴木 和明

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 古林 眞

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 三浦 太郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

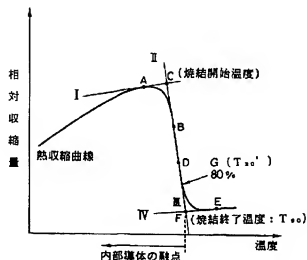
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層セラミック部品

(57) 【要約】

【目的】 Q値等の特性の向上を図ることができ、さらに、焼成時に内部導体層と誘電体セラミック材料層との剥離による不良品や、内部導体層の断線等の発生が少ない共振器等の多層セラミック部品を提供する。

【構成】 昇温速度200℃/時間における熱収縮曲線から求めた焼結終了温度が内部導体の融点以上沸点以下の温度であり、誘電率および誘電損失($Q \cdot f$)に優れた酸化物の誘電体セラミック材料層上に内部導体のパターンを形成し、積層後、内部導体の融点以上の温度で焼成する。このとき内部導体が銀で、最外層に誘電体セラミック層を有し、内部導体の最外層側表面から誘電体セラミック層最外層表面までの距離が500μm以下の場合、あるいは内部導体が銅の場合、雰囲気中の酸素分圧を制御して焼成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部導体層と複数の誘電体セラミック層とを有する多層セラミック部品であって、昇温速度200℃/時間における熱収縮曲線から求めた焼結終了温度が内部導体の融点以上沸点以下の温度である酸化物の誘電体セラミック材料の誘電体セラミック材料層を用意し、この誘電体セラミック材料層上に内部導体のパターンを形成し、さらにこれを前記誘電体セラミック材料層と積層し、前記内部導体の融点以上の温度で焼成して得られた多層セラミック部品。

【請求項2】 前記焼成温度が、前記焼結終了温度以上の温度である請求項1の多層セラミック部品。

【請求項3】 前記誘電体セラミック材料の温度20℃における比誘電率 ϵ が、6.5〜120である請求項1または2の多層セラミック部品。

【請求項4】 前記誘電体セラミック材料が、 $MgO-SiO_2$ 系、 $CaO-MgO-TiO_2$ 系、 $BaO-TiO_2-SnO_2$ 系、 $BaO-MgO-CoO-Nb_2O_5$ 系、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3-MnO$ 系、 $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 系、 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系、 $PbO-CaO-ZrO_2$ 系、 $SnO_2-ZrO_2-TiO_2$ 系、 $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$ 系、 $PbO-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 系および $Li_2O-Na_2O-Sm_2O_3-TiO_2$ 系のいずれかである請求項1〜3のいずれかの多層セラミック部品。

【請求項5】 前記内部導体を構成する金属は、銀または銅の含有量が90wt%以上のものである請求項1〜4のいずれかの多層セラミック部品。

【請求項6】 前記内部導体を構成する金属が銀であり、 1×10^{-3} atm 以下の酸素分圧下で焼成して得られた請求項1〜5のいずれかの多層セラミック部品。

【請求項7】 最外層に誘電体セラミック層を有し、前記内部導体層の前記最外層側表面から前記最外層表面までの距離が500 μm 以下である請求項6の多層セラミック部品。

【請求項8】 前記誘電体セラミック材料が、 $CaO-MgO-TiO_2$ 系、 $BaO-TiO_2-SnO_2$ 系、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3-MnO$ 系、 $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 系、 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系、 $SnO_2-ZrO_2-TiO_2$ 系、 $PbO-Sm_2O_3-TiO_2$ 系、 $PbO-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 系および $Li_2O-Na_2O-Sm_2O_3-TiO_2$ 系のいずれかであり、 1×10^{-4} atmを超え、 1×10^{-3} atm 以下の酸素分圧下で焼成して得られた請求項6または7の多層セラミック部品。

【請求項9】 前記内部導体を構成する金属が銅であり、 1×10^{-4} atm 以下の酸素分圧下で焼成して得られ

た請求項1〜5のいずれかの多層セラミック部品。

【請求項10】 誘電体セラミック材料が、 $MgO-SiO_2$ 系、 $BaO-MgO-CoO-Nb_2O_5$ 系および $PbO-CaO-ZrO_2$ 系のいずれかである請求項9の多層セラミック部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主にマイクロ波領域で利用される誘電体共振器やフィルタなどの多層セラミック部品に関する。

【0002】

【従来の技術】多層セラミック部品、例えば誘電体共振器の使用周波数領域が拡大するにつれて、特にマイクロ波領域において使用される誘電体共振器等の小型化が望まれている。このような要請からマイクロ波用誘電体セラミック材料が種々開発されており、特に小型化を実現するものとして高誘電率を示すことが要求される。

【0003】また、共振特性をさらに高いものとするために、マイクロ波に適したAg、Cu等の導体材料を内部電極として用い、セラミック材料を積層する方法が採用されている。共振器等の多層セラミック部品を製作する場合、グリーンシート法や積層印刷法が用いられており、導体材料とセラミック材料とを同時焼成する方法が採用されている。

【0004】従来、このような方法により十分な特性を得るためには、内部導体材料の溶解を防止する必要があると考えられており、内部導体材料の融点以下の温度で焼成が必要であるとされていた。このため、高温で焼成する必要のあるセラミック材料は、高誘電率特性を示すものであっても使用できないとされていた。この結果、低温焼成可能な誘電体セラミック材料については種々の提案がなされている（特開平3-295854号、特開平3-295855号、特開平3-295856号、特開平3-295858号、特開平3-295859号公報等）。

【0005】しかし、上記の従来法に対し、種々検討を加えたところ、本発明者らは、内部導体材料の融点以上の温度で同時焼成することにより、内部導体が溶融して緻密化し、導体粉によって生じる内部導体内の粒界を実質的に消滅させることができ、共振器としてのQ値を向上するなど、特性の向上を図ることができることを見出し、種々の提案を行なっている（特開平3-306760号、同4-134199号、同4-146478号、同3-360323号、同4-313997号）。

【0006】ただし、これらに用いられているのは低温焼成用のセラミック材料であり、このようなセラミック材料を用いて上記の内部導体を溶融して焼成する場合、内部導体の表面性が良好でないためか、種々の要因に起因して特に共振器としてのQ値が低下しやすいという問

題があり、この点の改善が望まれている。

【0007】なお、特開平2-197189号公報では、金、銀、銅のうちの1種以上を用いて内部導体を形成した窒化アルミニウム回路基板を焼成することが提案されている。窒化アルミニウム回路基板の最適な焼成温度は、上記内部導体の熔融温度以上であり、これらの内部導体は焼成時に実質的に熔融する。この提案では、窒化アルミニウムのもつ濡れ性の悪さ、緻密化速度の早さ等を利用して、金、銀、銅のような比較的熔融温度の低い内部導体材料を用いても、窒化アルミニウム回路基板に内部配線材料として導体回路を形成することができたとされている。そして、この際、本発明におけると同様の熔融による内部導体層の緻密化が生じていると考えられる。

【0008】しかし、例えば共振器等の高周波（例えば200MHz～10GHz程度の周波数）用の多層セラミック部品をこのような窒化アルミニウムを用いて製造した例はない。小型化が望まれている高周波用の部品において、一般に窒化アルミニウムのような比較的誘電率の低い材料は使用しにくく、使用しても小型化してしまう。さらに、窒化アルミニウムは熔融金属に対しての濡れ性が悪い。このため、内部導体の緻密化は生じるが、その界面等には欠陥が生じやすく、はなはだしいときには導体パターンの故障や断線が生じる。小型化が求められている高周波用等の部品では、誘電体層の薄層化とともに、内部導体層の厚さや幅も、薄層化、狭小細線化が求められており、特に薄層化、狭小細線化をしようとする場合には内部導体層の断線等の欠陥の発生が顕在化する。

【0009】また、内部導体として特に銀を用い、誘電体セラミック材料として酸化物を用い、さらに内部導体と部品表面層との間の誘電体セラミック材料層の厚さが薄い積層複合部品等の焼成に際して、内部導体と誘電体セラミック材料層とが剥離する不良品が多数発生する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、誘電率および誘電損失（ $Q \cdot f$ ）に優れた誘電体セラミック材料を用い、かつ内部導体を緻密化し、しかも表面性を良好にすることができる結果、 Q 値等の特性の向上を図ることができ、さらに、焼成時に内部導体層と誘電体セラミック材料層との剥離による不良品や、内部導体層の断線等の発生が少ない多層セラミック部品を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（10）の本発明により達成される。

（1）内部導体層と複数の誘電体セラミック層とを有する多層セラミック部品であって、昇温速度200℃/時間における熱収縮曲線から求めた焼結終了温度が内部導体の融点以上沸点以下の温度である酸化物の誘電体セ

ラミック材料の誘電体セラミック材料層を用意し、この誘電体セラミック材料層上に内部導体のパターンを形成し、さらにこれを前記誘電体セラミック材料層と積層し、前記内部導体の融点以上の温度で焼成して得られた多層セラミック部品。

（2）前記焼成温度が、前記焼結終了温度以上の温度である上記（1）の多層セラミック部品。

（3）前記誘電体セラミック材料の温度20℃における比誘電率 ϵ_r が、6.5～120である上記（1）または（2）の多層セラミック部品。

（4）前記誘電体セラミック材料が、 $MgO-SiO_2$ 系、 $CaO-MgO-TiO_2$ 系、 $BaO-TiO_2-SnO_2$ 系、 $BaO-MgO-CoO-Nb_2O_5$ 系、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3-MnO_3$ 系、 $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 系、 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系、 $PbO-CaO-ZrO_2$ 系、 $SrO-ZrO_2-TiO_2$ 系、 $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$ 系、 $PbO-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 系および $Li_2O-Na_2O-Sm_2O_3-TiO_2$ 系のいずれかである上記（1）～（3）のいずれかの多層セラミック部品。

（5）前記内部導体を構成する金属は、銀または銅の含有量が90wt%以上のものである上記（1）～（4）のいずれかの多層セラミック部品。

（6）前記内部導体を構成する金属が銀であり、 $1 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 以下の酸素分圧下で焼成して得られた上記

（1）～（5）のいずれかの多層セラミック部品。

（7）最外層に誘電体セラミック層を有し、前記内部導体層の前記最外層側表面から前記最外層表面までの距離が500 μm 以下である上記（6）の多層セラミック部品。

（8）前記誘電体セラミック材料が、 $CaO-MgO-TiO_2$ 系、 $BaO-TiO_2-SnO_2$ 系、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3-MnO_3$ 系、 $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 系、 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系、 $SrO-ZrO_2-TiO_2$ 系、 $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$ 系、 $PbO-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 系および $Li_2O-Na_2O-Sm_2O_3-TiO_2$ 系のいずれかであり、 $1 \times 10^{-4} \text{ atm}$ を超え、 $1 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 以下の酸素分圧下で焼成して得られた上記（6）または（7）の多層セラミック部品。

（9）前記内部導体を構成する金属が銅であり、 $1 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 以下の酸素分圧下で焼成して得られた上記

（1）～（5）のいずれかの多層セラミック部品。

（10）誘電体セラミック材料が、 $MgO-SiO_2$ 系、 $BaO-MgO-CoO-Nb_2O_5$ 系および $PbO-CaO-ZrO_2$ 系のいずれかである上記（9）の多層セラミック部品。

【0012】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0013】本発明の多層セラミック部品は、誘電体セラミック材料のグリーンシート上に内部導体パターンを形成した後、そのグリーンシートを積層して、熱プレスにて圧着し、その後焼成して製造される。このようないわゆるグリーンシート法他、誘電体のペーストと内部導体のペーストとを交互に積層するいわゆる印刷積層法を用いてもよい。

【0014】この場合、本発明では、昇温速度200℃/時間における熱収縮曲線から求めた焼結終了温度が内部導体の融点以上沸点以下の温度である誘電体セラミック材料を用い、内部導体の融点以上の温度で焼成している。すなわち、本発明に用いる誘電体セラミック材料は、いわゆる高温焼成用のものであり、焼成に伴ない内部導体が溶融するとともに、セラミック材料が焼結体を形成するところに本発明の特徴がある。従って、本発明では、内部導体の融点以上の温度であって、かつセラミック材料の焼結終了温度以上の温度で焼成する。

【0015】本発明にいう「焼結終了温度」とは、理論的にセラミック材料が焼結体を形成する温度を指し、後述のように熱収縮曲線から求められるものである（後記図1参照）。

【0016】本発明における焼結終了温度は、上記のように、内部導体の融点以上の温度であり、好ましくは内部導体の融点+50℃以上、さらに好ましくは内部導体の融点+100℃以上、特に好ましくは内部導体の融点+150℃以上の温度である。また、後述の熱収縮曲線から求められる焼結開始温度（図1：点C）と焼結終了温度 T_{20} （図1：点F）間において点Cから80%のところに相当する温度 T_{20}' （図1：点G）が、内部導体の融点以上の温度が好ましく、さらには内部導体の融点+20℃以上の温度が好ましく、特に内部導体の融点+50℃以上の温度であることが好ましい。また、あまりに蒸気圧が高くなるほどの高温と上限と内部導体が蒸発してしまうので、焼結終了温度の上限は、上記のように内部導体の沸点以下とする。通常、焼結終了温度は960〜1900℃、好ましくは1100〜1700℃程度である。なお、上記における内部導体の融点、沸点は、内部導体金属（合金も含む。）の融点、沸点であり、通常バルク状態で求められたものである。

【0017】また、実際の焼結温度は焼結終了温度以上の温度とする。ただし、この関係は、実際の焼成温度に到達するまでの昇温速度と同条件とした熱収縮曲線から求めた焼結終了温度との間で成立するものである。また、上記の200℃/時間の昇温速度は、通常の焼成時に適用されるものである。同じ昇温速度とした場合において、実際の焼成温度 T_2 は、焼結終了温度 T_{20} と同じか、これより70℃程度高い温度までの範囲の温度となる。従って T_2 、 T_{20} および内部導体の融点 $m p$ は、 m

$p \leq T_{20} \leq T_2$ の関係にあることが好ましい。

【0018】このように、本発明の多層セラミック部品は、誘電体セラミック材料として内部導体の融点以上の温度で焼結するものを用い、誘電体セラミック材料の焼結終了温度以上の温度で焼成しているので、内部導体から焼成時に発生するガスを誘電体セラミック材料層外に排出することができる。従って、表面に凹凸がなく、表面状態が良好な内部導体を形成することができる。このため、共振器としてのQ値等の特性が高くなる。なお、このとき発生するガスは焼成時に発生するもので、例えばバインダや溶剤等のビヒクルに由来して発生する炭酸ガスや水分等のガスである。

【0019】また、従来、誘電体セラミック材料層と内部導体を積層して同時焼成する方法を採用する場合、内部導体の溶融を防止するため、内部導体の融点より高い温度で焼結するセラミック材料は用いることができないとされており、誘電率およびQ・f値に優れた材料であっても焼成温度が高いため用いることができないとされていた（特開平3-290358号等）。しかしながら、本発明では、内部導体を溶融状態とすることによって、内部導体の構造を密着化し、導体の接触状態を改善し、線路の損失を低減させ、共振器としてのQ値を向上させる効果を得ている。このため、焼結温度が高く、かつ誘電率およびQ・f値に優れたセラミック材料を用いることができ、セラミック材料自体の高特性を生かすことができ、共振器としてのQ値を高くすることができる。

【0020】なお、前記焼結終了温度が内部導体の融点未満の温度となると内部導体の表面性が良好化する効果が得られなくなり、一方内部導体の沸点をこえる温度となると内部導体が消失してしまう。また、焼成温度が内部導体の融点未満の温度となると、セラミック材料が未焼結のままであり、かつ内部導体溶融による効果が得られない。

【0021】前記の「焼結終了温度」は、図1に示すような熱収縮曲線から求められるものである。図1に示すように、温度の上昇に伴い、セラミック材料は、ある傾向をもって熱膨張するが、ある温度になるとその傾向からずればじめる。熱収縮曲線におけるその点をAとする。A点を過ぎてセラミック材料は収縮しはじめ、一定の割合で収縮しはじめる。一定割合で収縮する領域の最低値側の点をBとする。また、一定割合で収縮する領域の最高値側の点をDとする。さらに、収縮が終了し、体積変化がほとんどないと考えられる傾度のうち最低値側の点をEとする。

【0022】そして、点Aにおける接線Iと点Bにおける接線IIとの交点Cを焼結開始温度、点Dにおける接線IIIと点Eにおける接線IVとの交点Fを焼結終了温度 T_{20} と定義する。

【0023】本発明の多層セラミック部品に用いる誘電

体セラミック材料としては、焼結終了温度が前記した条件を満たすものであれば、本来どのようなものであってもよく、特に限定しない。しかし、例えば200MHz～1.0GHz程度の周波数を扱う高周波用共振器等の誘電体層として用いる場合、焼成して得られる誘電体セラミック材料に窒化物や炭化ケイ素系のセラミック等を用いた例は無い。また、窒化物や炭化ケイ素系のセラミックでは、それらの材料と内部導体として用いる銀や銅あるいはそれらを含む合金等の熔融金属との濡れ性が悪い。小型化、薄層化する傾向にある多層セラミック部品ではその内部導体層も厚さを薄く、さらに幅も狭くする必要性が高くなっている。このような多層セラミック部品の焼成に際し、濡れ性の悪いセラミック材料を用いた誘電体セラミック層では内部導体層の断線等の欠陥の発生率が高くなりやすい。そのため、誘電体セラミック材料としては、濡れ性がよく高く、内部導体層の断線等の欠陥の発生率が低い、焼成により酸化物または酸化物の混合物となるものが好ましい。例えば後述する材料系を用いて焼成して得られた複合酸化物や、一部にルチル構造等を有する酸化物の混合物等である。本発明は、このような誘電体セラミック材料を焼成して得られた、酸化物や酸化物の混合物の誘電体セラミック層をもつ多層セラミック部品である。

【0024】本発明に用いる誘電体セラミック材料の具体例としては、 $MgO-SiO_2$ 系、 $CaO-MgO-TiO_2$ 系、 $BaO-TiO_2$ 系、 $CaO-TiO_2-SnO_2$ 系、 $BaO-MgO-CoO-Nb_2O_5$ 系、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3-MnO$ 系などが挙げられる。 $MgO-SiO_2$ 系としては、 $2MgO \cdot SiO_2$ 30～95モル%、 $CaTiO_3$ 50モル%以下、 $SrTiO_3$ 60モル%以下で、これら各酸化物の合計100モル%に対し、 MgO を0.1～10wt%、 La_2O_3 を0.1～10wt%添加したものと(特開昭47-21698号参照)； $CaO-MgO-TiO_2$ 系としては、 $MgTiO_3$ 70～100モル%、 TiO_2 0～30モル%で、これら各酸化物の合計100モル%に対し、 $CaTiO_3$ を1～9wt%添加したものと(特開昭52-118599号)； $BaO-TiO_2-SnO_2$ 系としては、 $BaO \cdot x \{ (1-y)TiO_2 \cdot ySnO_2 \}$ [$x=4 \sim 4.5$, $y=0 \sim 0.10$]の組成を有するものと(特公平4-32483号参照)； $BaO-MgO-CoO-Nb_2O_5$ 系としては、 BaO_5 6.0～63.0wt%、 CoO_0 1～11.7wt%、 MgO_0 1～6.5wt%、 Nb_2O_5 31.0～34.7wt%のもの(特開昭61-172676号参照)； $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3-MnO$ 系としては、 BaO 9～18モル%、 TiO_2 65～73モル%、 Nd_2O_3 14～19モル%で、これら各酸化物の合計100モル%に対し、 Bi_2O_3 を3.0～11.0wt%、 Al_2O_3 を0.1～2.0wt

%、 MnO を0.1～1.0wt%添加したもの(本出願人による特願平3-327352号)である。このほか、 $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 系、 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系、 $PbO-CaO-ZrO_2$ 系、 $SrO-ZrO_2-TiO_2$ 系、 $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$ 系、 $PbO-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 系、および $Li_2O-Na_2O-Sm_2O_3-TiO_2$ 系等も用いることができる。

【0025】 $BaO-MgO-Ta_2O_5$ 系としては、例えば $Ba_y (Mg_{1-x}Ta_x)O_3$ 、ただし $0.28 \leq x \leq 0.39$, $0.98 \leq y \leq 1.00$ の組成式で示されるものである。 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系としては、例えば $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ 、ただし $0.1 \leq x \leq 0.3$ の組成式で示されるものである。 $PbO-CaO-ZrO_2$ 系としては、例えば $(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO_3$ 、ただし $0.35 \leq x \leq 0.5$ の組成式で示されるものである。 $SrO-ZrO_2-TiO_2$ 系としては、例えば $Sr_y (Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 、ただし $0 \leq x \leq 0.1$, $0.98 \leq y \leq 1.01$ の組成式で示されるものである。 $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$ 系としては、 $xBaO \cdot ySm_2O_3 \cdot zTiO_2$ として、 $0.1 \leq x \leq 2.0$, $0.1 \leq y \leq 2.0$, $0.6 \leq z \leq 0.75$ のものである。 $PbO-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 系としては、 $xBaO \cdot yNd_2O_3 \cdot zTiO_2$ として、 $0.02 \leq x \leq 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.41$, $0.50 \leq z \leq 0.82$ で、これら各成分の合計に対し、さらに PbO を17wt%以下含有するものである。 $Li_2O-Na_2O-Sm_2O_3-TiO_2$ 系としては、例えば $(Li_xNa_ySm_z)TiO_4$ 、ただし $x+y+z=1$ として、 $0.25 \leq x \leq 0.35$, $0.15 \leq y \leq 0.25$, $0.4 \leq z \leq 0.6$ の組成式で示されるものである。

【0026】また、上記の基本組成に加えて、さらに、必要に応じ、 MnO 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 PbO 、 NiO 、 WO_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 および Nb_2O_5 等が添加されていてもよい。

【0027】また、上記の誘電体セラミック材料は、20℃における比誘電率(ϵ')が6.5～120、特に20～120、誘電損失($Q \cdot \tau$ 値)が3500～225000、共振周波数温度係数(τ_f)が-4.5～+8.5ppm/℃のマイクロ波誘電特性を有する。なお、 τ_f は-40℃の共振周波数と80℃の共振周波数を結んだ直線の傾きとして求めたものである。

【0028】本発明において、内部導体ペーストのパターンを形成する絶縁性の誘電体セラミック材料層には、前記の酸化物骨材を主成分とするセラミック材料を用いるが、このほか適宜ガラスを添加したものであってもよい。添加ガラスは、酸化物骨材の構成によって異なるが、例えば、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3-MnO$ 系のものであれば、 PbO を20～

86、5wt%、好ましくは30〜84wt%、 B_2O_3 を8.5〜21wt%、好ましくは9〜19wt%、 ZnO を5〜50wt%、好ましくは7〜43wt%含有するガラスを用いることが好ましい。このようなガラスにおいて、さらに、 Al_2O_3 および/または SiO_2 を含有してもよく、これらのものを含有するときの含有量は、 Al_2O_3 が20wt%以下、好ましくは0.1〜5wt%、 SiO_2 が9wt%以下、好ましくは2〜7wt%とするのがよい。

【0029】このような誘電体のセラミック材料は、焼結前にピヒクルを加えてスラリーとされる。ピヒクルとしては、エチルセルロース、ポリビニルピチラール、メタクリル樹脂、ブチルメタクリレート等のバインダ、テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、アセテート、トルエン、アルコール、キシレン等の溶剤、その他各種分散剤、活性剤、可塑剤等が挙げられ、これらのうち任意のものが目的に応じて適宜選択される。ピヒクルの添加量は、酸化物質材とガラスの合計量100重量部に対し、65〜85wt%程度とすることが好ましい。

【0030】内部導体としては特に制限はないが、内部導体層の直流での導電率が $1 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上の導体材料を用いることが好ましい。また導電率の上限には特に制限はないが、通常 $6.2 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度である。

【0031】具体的には、銀($6.17 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)、銅($8.1 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)を用いることが好ましい。より好ましい態様では、融点が960℃付近の銀または融点1060℃付近の銅を用いる。この際、銀あるいは銅の含有量が90wt%以上のもの、特に純度99wt%以上、さらには99.9wt%以上の純銀または純銅を用いることが好ましい。このように、特に純銀ないし純銅を用いることにより導電率の逆数である比抵抗と損失とをきわめて小さくすることができ、共振器のQ値を向上させることができる。

【0032】従って、銀の場合は、その融点である960℃以上の温度であって、かつセラミック材料の焼結終了温度以上の温度で焼成することが好ましく、通常1150〜1750℃、さらには1200〜1700℃の温度とすることが好ましい。また、銅の場合は、その融点である1060℃以上の温度であって、かつセラミック材料の焼結終了温度以上の温度で焼成することが好ましく、銀の場合と同様に通常1150〜1750℃、さらには1200〜1700℃の温度とすることが好ましい。

【0033】このような焼成温度でグリーンシート等のセラミック材料層と同時に焼成することにより、本発明の実効が顕れる。これは焼成温度が融点未満となつて低くなりすぎると、本発明の実効が顕れないう、あまりに高すぎると内部導体が蒸発により消失する。焼成は、銀の

場合には通常、空気中にて上記の温度で1分〜1時間程度、より好ましくは、5〜20分程度行なうことが好ましい。また、銅の場合には、通常、酸素分圧を 10^{-4}atm 以下に制御して行なう。なお、焼成は複数回行なってもよく、そのとき少なくとも1回は上記条件を満足する融点以上の焼成とする。

【0034】内部導体パターンの形成方法としては、所定形状の銀箔等を誘電体グリーンシートにはさみ、あるいは導体ペーストの印刷または転写を行なう等の方法が挙げられるが、特に印刷法が好ましい。

【0035】導体ペーストにてパターンを形成する場合、用いる銀粉、銅粉等の導体粉の平均粒径（異方性のある時には長軸径）は、0.5〜20 μm 程度、より好ましくは1〜5 μm とするのが好ましい。粒径が小さすぎると、分散性が悪くなり、導体ペースト中の導体粉の含有量を多くすることができず、また含有量を多くすると粘度が高くなってしまい、緻密なパターンを形成できなくなってくる。一方、粒径が大きすぎると、スクリーン印刷、転写法等によるパターンの形成が困難となってくる。また、銀粉の形状等には特に制約はないが、一般に球状とし、その一部または全部を鱗片状のものとしてもよい。

【0036】内部導体ペースト中の導体粉の含有量は、60〜95wt%、特に70〜90wt%とするのが好ましい。含有量が少ないと、比抵抗が減少し、Q値が低下し、焼成後のパターンの一部が断線したり、比抵抗やQ値がばらついてしにくくなる。また大きすぎると、ペーストの粘度が増大し、パターン形成が困難となってくる。

【0037】また、内部導体のペーストにはガラスフリットを添加してもよく、特に導体粉融点付近に軟化点をもつガラスフリットを添加することが好ましい。このようなガラスフリットを添加することにより、溶融後の網目構造の発生が減少し、Q値のバラツキを抑えることができる。

【0038】特に、ガラスフリットの添加は平均粒径の小さい微粉末の導体材料を用いたときに内部導体材料の拡散を防止する上で、有効であり、比較的大径の導体材料では拡散はそれほど問題とはならず、この場合はガラスフリットの添加はしない方が好ましい。ガラスフリットを添加しない方が伝送線路の損失をさらに低減することができる。

【0039】内部導体ペースト中のガラスフリットを添加する場合、その含有量は、10wt%以下、特に1〜10wt%、さらには3〜8wt%が好ましい。また、ガラスフリットは、導体粉に対して10wt%以下、特に2〜10wt%、特に4〜6wt%、体積比では30体積%以下、特に2〜30体積%、さらには5〜10体積%含まれることが好ましい。

【0040】内部導体ペーストには、銀粉等の導体粉とガラスフリットその他、ピヒクルが含まれる。ピヒクルと

しては、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、メタクリル樹脂、ブチルメタクリレート等のバインダ、テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、トルエン、アルコール、キシレン等の溶剤、その他各種分散剤、活性剤、可塑剤等が挙げられ、これらのうち任意のものが目的に応じて適宜選択される。ビタクトの添加量は、ペースト中、10～20wt%程度とすることが好ましい。

【0041】内部導体ペーストの成膜方法は公知のスクリーン印刷法、転写法などによればよい。

【0042】また、本発明は、内部導体を融点の異なる少なくとも2種の材料から形成し、内部導体のうち低融点内部導体の融点以上で、しかも高融点内部導体の融点未満の温度であって、かつセラミック材料の焼結終了温度以上の温度で焼成してもよい。

【0043】この場合の低融点内部導体としては、上記の銀、銅を用いることが好ましく、上記と同様の効果を得られる。

【0044】一方、高融点内部導体に用いる導体としては、低融点内部導体に用いる導体よりも融点が高い導体を用いなければならない。ただし、低融点および高融点のそれぞれの内部導体の融点の中間の温度で焼成を行なうので、両者の焼成を良好に行なうためには、高融点内部導体に用いる導体の融点は、低融点内部導体の融点に対し、30℃以上、特に50～200℃、さらには50～100℃高いものであることが好ましい。なお、高融点内部導体としては、後述のように2種の金属粉、例えばAg粉とPd粉を用い、これを焼成に際しAgの溶解を行なうことなく合金化させることもできるので、このときには、その融点とは合金の融点である。

【0045】このような高融点内部導体に用いる導体としては、低融点内部導体の導体に銀を用いる場合、30wt%以下、特に5～10wt%のPdを含むAg-Pd合金が好適である。この場合、合金を用いるかわりに、Ag粉とPd粉を混合して用いてもよい。これらを均一に分散させれば、焼成に際して先ずAgとPdとの合金化が進み、Agは溶解しない。この他、銀に対しては、100wt%以下、特に50～80wt%のAuを含むAg-Au合金；20wt%以下、特に5～10wt%のPtを含むAg-Pt合金；20wt%以下、特に5～20wt%のPdを含むAg-Pd合金；10wt%以下、特に5～100wt%のPtを含むAu-Pt合金；金；銅；25wt%以下のAuを含むAu-Cu合金；20wt%以下のCuを含むAu-Cu合金；10wt%以下、特に5wt%以下のPtを含むCu-Pt合金；25wt%以下、特に10wt%以下のNiを含むCu-Ni合金等も使用可能である。さらに低融点内部導体に銅を用いるときは1～30wt%、特に10～20wt%のPtを含むAg-Pt合金；2～20wt%、特に2～10wt%のPdを含むAu-Pd合金、2～20wt%、特に2～10wt%のPtを

含むAu-Pt合金；30wt%以下、特に15～20wt%のPtを含むCu-Pt合金；40wt%以下、特に20～30wt%のNiを含むCu-Ni合金等が使用可能である。

【0046】なお、高融点内部導体としては2種以上を用いてもよく、場合によっては低融点内部導体を2種以上用いてもよい。また、高融点内部導体は、その成分の一部を溶解してもよい。ただし、低融点内部導体は実質的にその全部を溶解する。

【0047】以上のような内部導体材料の融点以上の温度で同時焼成する際の内部導体材料の詳細については、本出願人による特願平4-134199号、特願平4-146478号に記載されている。

【0048】また、本発明では、用いるセラミック材料あるいは導体材料によっては、焼成雰囲気中の酸素分圧を大気中の酸素分圧より低くして行なうこともある。例えば導体材料として銀を用い、前記のようなガラスを添加したセラミック材料を用いる場合、酸素分圧を $5 \times 10^{-2} \text{atm}$ 以下とすることが好ましい。これにより銀の薄層化、ひびくは消失を防止することができ、共振器としてのQ値を高くすることができる。ただし、セラミック材料のガラス成分の焼結を可能とするため、酸素分圧の下限値は $5 \times 10^{-2} \text{atm}$ とする。

【0049】さらに、内部導体材料として特に銀を用いる際、焼成時の酸素分圧を $1 \times 10^{-2} \text{atm}$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \text{atm}$ 以下、特に $1 \times 10^{-2} \text{atm}$ 以下とすることが好ましい場合がある。銀は内部導体材料として用い、誘電体セラミック材料層と積層して焼成する際、銀は、溶融時に雰囲気中の酸素を凝固することが知られている。このとき銀に凝固した酸素は、溶融銀の冷却固化時に酸素ガスとして放出される。この放出酸素ガスは、内部導体層と隣接する誘電体セラミック層との間の内圧を上昇させる原因となる。

【0050】このとき、隣接する前記誘電体セラミック層の厚さが厚い場合には誘電体セラミック層のもつ機械的強度も比較的高いため、実質的には問題が生じることは少ないが、放出酸素ガスの発生による内圧の上昇が原因となり、内部導体と誘電体セラミック材料層との間に空隙が生じたりして共振器のQ値の低下の原因となることがある。

【0051】一方、焼成時に積層方向の最外層に誘電体セラミック層を有し、内部導体層の前記最外層側の表面から前記最外層表面までの距離（図4に例示するtおよび/またはt'）が、焼成後500μm以下、さらに300μm以下、特に200μm以下である場合、前記放出された酸素ガスによる内部導体層と隣接する誘電体セラミック層との間の内圧の上昇が原因で、隣接する誘電体セラミック層と内部導体層とが剥離する事故が発生しやすい。この場合、剥離事故が発生しやすい部分である積層方向の最外層の誘電体セラミック層は、積層方向上

下2ヶ所ある。このうち少なくとも一方の内部導体層の最外層側の表面から最外層表面までの距離が前記以下の場合、剥離による事故が発生しやすい。なお、前記誘電体セラミック層の厚さは、通常40 μm 以上で用いられる。

【0052】このような場合、焼成時の酸素分圧を、前記 $1 \times 10^{-1} \text{atm}$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \text{atm}$ 以下、特に $1 \times 10^{-2} \text{atm}$ 以下とすることが好ましい。すなわち、焼成時に積層方向の最外層にある前記誘電体セラミック材料層の厚さが薄いほど、銀導体の冷却固化時に放出される酸素ガスによる、導体と誘電体セラミック層の間の内圧上昇の影響を受けて剥離が発生しやすいため、誘電体セラミック材料層の厚さが薄いほど焼成時の酸素分圧を低くすることが好ましい。

【0053】ただし、焼成時の酸素分圧を低くする場合、前記した誘電体セラミック材料のうち、 CaO-MgO-TiO_2 系、 $\text{BaO-TiO}_2-\text{SnO}_2$ 系、 $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 MnO 系、 $\text{ZrO}_2-\text{SnO}_2-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{SrO-ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{PbO-BaO-Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系、等は、焼成時の酸素分圧が、 $1 \times 10^{-4} \text{atm}$ 以下では還元されやすくなる。誘電体セラミック材料が還元されると例えば共振器等の部品を構成した場合、そのQ値が著しく低下することになる。このため、これらの組成の誘電体セラミック材料を用い、さらに焼成時に積層方向の最外層表面と内部導体層の最外層側の表面との距離が前記500 μm 以下の構成をもつ多層セラミック部品は、 $1 \times 10^{-4} \text{atm}$ を超え、 $1 \times 10^{-1} \text{atm}$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-2} \text{atm}$ 、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3} \text{atm}$ の酸素分圧下で焼成することが好ましい。

【0054】また、特に銅を導体材料とする場合、前記のように、通常は酸素分圧を $1 \times 10^{-4} \text{atm}$ 以下に制御して行なう。酸素分圧が高すぎると銅の酸化により内部電極が消失してしまうことがある。

【0055】しかし、前記のように、誘電体セラミック材料によっては酸素分圧を低下させて還元される材料がある。このため、内部導体に銅を用いる場合は、酸素分圧を低下させても還元されにくい材料を用いることが好ましい。このような材料としては、 MgO-SrO_2 系、 $\text{BaO-MgO-CoO-Nd}_2\text{O}_3$ 系および PbO-CaO-ZrO_2 系等が挙げられる。

【0056】本発明の多層セラミック部品は共振器としてのQ値が高いものであり、誘電体の厚さ3mmの条件下で280~430程度のQ値が得られる。

【0057】本発明の多層セラミック部品として、例えば積層型フィルターは、図2に示す構成のものであってよい。

【0058】図2に示すフィルター1は2段フィルター

であり、誘電体セラミック材料の素体11に、内部導体21、22および23が図示のように間隔されたものである。

【0059】また、図3に示す構成のものであってもよく、フィルター2は誘電体セラミック材料の素体11に、内部導体25および26が図示のように並列に間隔されたものである。

【0060】なお、図2、図3のいずれのフィルターにおいても、外表面は金属や絶縁材で被覆されている。

【0061】またさらに、図4に示す構成のものであってもよい。図4では、積層方向の最外層に誘電体セラミック層を有し、内部導体層27および29が前記積層方向の最外層表面から500 μm 以下の距離に配置されている。このように、最外層の誘電体セラミック層の厚さ t や t' の少なくとも一方が、焼成後500 μm 以下で、さらに内部導体層27や29に銀を用いる場合、前記のように、最外層の誘電体セラミック層が内部導体層27や29と剥離しやすくなる。なお、図4に示すフィルターでは、内部導体層27、29がシールド層として機能するので通常外表面に、外部電極は設けない。

【0062】このような積層型フィルターは、誘電体セラミック材料の仮焼粉を用いてドクターブレード法などによりグリーンシートを成型し、それに所定のパターンで内部導体材料のペーストをスクリーン印刷法などにより印刷し、印刷したシートを積層して熱プレスにより熱圧着し、脱バインダー後、内部導体の融点以上の温度であって、かつセラミック材料の焼結終了温度以上の温度で焼成して得ることができる。その後、必要に応じて外部電極用ペーストを印刷し、外部電極を焼き付けするなどすればよい。このほか、印刷積層法によってもよい。

【0063】このようにして得られる積層型フィルターは誘電体の全体の厚さが0.5~4mm程度である。また内部導体の厚さは20~100 μm 程度、幅は0.5~2mm程度である。この際、厚さ50 μm 以下、さらに40 μm 以下のときに本発明の効果は倍加する。また、誘電体セラミック層の厚さは、40~150 μm 程度である。なお、本発明の多層セラミック部品は、通常200MHz以上、特に800MHz~1GHz程度の周波数帯域で用いられる。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0065】実施例1

表1に示す各々の組成で、仮焼、粉碎、スラリー調製後、ドクターブレード法により150~200 μm のグリーンシートを成型し、それにA_g導体ペーストをスクリーン印刷し、印刷したシートを積層熱圧着し、脱バインダー後、表1に示す条件で焼成し、この焼成物に外部電極用ペーストを印刷後、外部電極を銀焼き付し、図2において、共振器を1段とした1/4 λ 共振器（サンプ

ルA~I)を各々作製した(表1)。このときの積層数は20層とした。

【0066】1/4λ共振器においては、内部導体の厚さが60μm、幅が2mmであった。

【0067】また、誘電体の厚さは表1に示すように3.0mmとした。

【0068】全体の寸法は1/4λ(誘電体中における*

銀粉(平均粒径3μm:純度99.9%以上) 90wt%

アクリル樹脂(バインダー) 2.5wt%

タービネオール(溶剤) 7.5wt%

【0071】さらに、上記のように作製した1/4λ共振器のフィルタ特性はYHP8510ネットワークアナライザで評価し、共振器としてのQ値を求めた。結果を表1に示す。

【0072】なお、上記における誘電体セラミック材料のグリーンシートの作製は、特開昭47-21698号、特開昭52-118599号、特開昭61-72676号、特公平4-32483号、本出願人による特願平3-327352号の方法などに準じて行なった。その際の仮焼条件は表2に示すとおりとした。

【0073】また、上記において、グリーンシートを作製するかわりに、円柱状に成型し、表2に示す焼成条件

*波長λの1/4)×5mm×3.0mmとした。

【0069】なお、上記において用いたAg導体ペーストは、以下に示す組成のものを三本ロールにより混合分散して得たものである。なお、表1にはAgの融点および誘電率を示す。

【0070】

として焼成し、サンプルを得た(サンプルNo.1~8)。これらのサンプルを10mmφ×5mmに加工したのち誘電体共振法にて誘電率(ε)、Q・f値を求めた。また-40℃の共振周波数と80℃の共振周波数を結んだ直線の傾きを求め、共振周波数温度係数(τf)を算出した。結果を表2に示した。

【0074】さらに、各材料につき、200℃/時間の昇温速度における熱収縮曲線から焼結終了温度(℃)および焼結開始温度(℃)を求め、表3に示した。

20 【0075】

【表1】

表 1

サンプル	誘電体セラミック材料組成	導体材料 材質 熔点	導電率 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	焼成条件 温度 時間 雰囲気	共振特性 Q値	誘電体 厚さ
A	2MgO-SiO ₂ -CaTiO ₃ -SrTiO ₃ (90wt%) (2wt%) (8wt%) -MgO - La ₂ O ₃ (1.5wt%) (1.5wt%)	Ag	960°C	1230°C 10分 大気中	338	3mm
B	MgTiO ₃ -TiO ₂ -CaTiO ₃ (90wt%) (10wt%) (6.2wt%)	Ag	960°C	1380°C 10分 大気中	418	3mm
C	BaO - CoO - MgO - Nb ₂ O ₅ (58.8wt%) (4.8wt%) (2.6wt%) (33.8wt%)	Ag	960°C	1470°C 10分 大気中	360	3mm
D	BaO-x [(1-y)TiO ₂ ·ySnO ₂] (x=4.4, y=0.09)	Ag	960°C	1360°C 10分 大気中	316	3mm
E	BaO - TiO ₂ - Nb ₂ O ₅ (14.7wt%) (70.0wt%) (15.3wt%) - Bi ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - MnO (7.5wt%) (1.0wt%) (0.1wt%)	Ag	960°C	1320°C 10分 大気中	322	3mm
F	BaO-x [(1-y)TiO ₂ ·ySnO ₂] (x=4.4, y=0.09)	Ag	960°C	1360°C 10分 大気中 1×10 ⁻³ 気圧 (0.2分圧)	368	3mm
G	Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	Ag	960°C	1670°C 10分 大気中	420	3mm
H	(Zr _{0.8} Sn _{0.2})TiO ₄	Ag	960°C	1600°C 10分 大気中	388	3mm
I	(Pb _{0.85} Ca _{0.15})ZrO ₃	Ag	960°C	1450°C 10分 大気中	300	3mm

【0076】

【表2】

表 2

サンプル No.	誘電体セラミック材料 組 成	烧结条件 温度 時間 (°C)	烧结条件 温度 時間 (°C)	ϵ	$Q \cdot f$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
1	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ (90wt%) - La_2O_3 (8wt%) - MgO (1.5wt%) (1.5wt%)	1000 2時間	1230 10分	7	13000	0
2	$\text{MgTiO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{CaTiO}_3$ (80wt%) (10wt%) (6.2wt%)	1100 3時間	1380 10分	20	40500	0
3	$\text{BaO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (58.8wt%) (4.8wt%) (2.6wt%) (33.8wt%)	1200 2時間	1470 10分	33	70000	-4.0
4	$\text{BaO} \cdot x [(1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{SnO}_2]$ ($x=4, y=0.08$)	1100 2時間	1360 10分	37	35000	+4.0
5	$\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ (14.7wt%) (70.0wt%) (15.3wt%) - $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (7.5wt%) (1.0wt%) (0.1wt%)	1200 2時間	1320 10分	93	4000	+8.0
6	$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	1300 2時間	1670 10分	21	220000	+4.0
7	$(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$	1200 2時間	1600 10分	38	55000	0
8	$(\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})\text{ZrO}_3$	1000 2時間	1450 10分	110	3300	+13

表 3

サンプル No.	誘電体セラミック材料 組 成	焼結終了温度 (昇温速度: 200℃/hr)	焼結開始温度
1	2MgO-SiO ₂ -CaTiO ₃ -SrTiO ₃ (90wt%) (2wt%) (8wt%) -MgO -La ₂ O ₃ (1.5wt%) (1.5wt%)	1226℃	1141℃
2	MgTiO ₃ -TiO ₂ -CaTiO ₃ (90wt%) (10wt%) (6.2wt%)	1357℃	1179℃
3	BaO - CoO - MgO - Nb ₂ O ₅ (58.8wt%) (4.8wt%) (2.5wt%) (33.8wt%)	1468℃	1306℃
4	BaO·x [(1-y)TiO ₂ ·ySnO ₂] (x=4.4, y=0.09)	1307℃	1172℃
5	BaO - TiO ₂ - Nd ₂ O ₃ (14.7wt%) (70.0wt%) (15.3wt%) - Bi ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - MnO (7.5wt%) (1.0wt%) (0.1wt%)	1282℃	1154℃
6	Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	1652℃	1523℃
7	(Zr _{0.8} Sn _{0.2})TiO ₄	1580℃	1445℃
8	(Pb _{0.85} Ca _{0.15})ZrO ₃	1427℃	1281℃

【0078】表1の結果から明らかなように、本発明の1/4λ共振器は高いQ値を示している。従来、誘電体セラミック材料と導体材料とを同時焼成して積層フィルターを作製する場合、内部導体材料を溶融しない温度で焼成する必要があり、上記で用いているような高温焼成用のものは用いることができないとされていた(特開平3-290358号等)が、これを覆す事実が明らかになった。

【0079】実際、例えば、特開平3-295856号実施例6に開示された低温焼成用のセラミック材料(200℃/時間の昇温速度における焼結終了温度は925℃以下と推定される。)を用いる場合は同様に、上記と同様に1/4λ共振器を作製し、Q値を求めたところ、本発明のものより明らかに低いQ値を示すことがわかった。

【0080】実施例2

表1に示すサンプルE、HおよびIの組成を用い、図4の構成をもつ共振器を、実施例1と同様に焼成した。ただし焼成雰囲気は、酸素分圧を表4に示すそれぞれの条件とし、図4に示す表層の誘電体セラミック材料層の厚さt、t'は焼成後200μmとなるようにして、サンプルNo. 21~24、31~34および41~46を作製した。

【0081】さらに、サンプルEの組成を用い、焼成雰囲気は酸素分圧を表4に示す条件とし、図4に示す積層方向表層の誘電体セラミック材料層の厚さt、t'を、焼成後400μmとなるようにして、サンプルNo. 25および26を作製した。

【0082】得られたそれぞれの焼成物の積層方向表層の誘電体セラミック材料層の剥離状況を評価し、結果を表4に示した。

【0083】次いで、剥離の認められなかったサンプルについて、1/4λ共振器を作製した。このときの積層数は、内部導体27と29との間で20層とした。1/4λ共振器においては、内部導体28の厚さが60μm、幅が2mmであった。また、共振器部分の誘電体の厚さは表1に示すように3.0mmとした。共振器部分の全体の寸法は1/4λ(誘電体中における波長λの1/4)×5mm×3.0mmとした。

【0084】得られたそれぞれの共振器のフィルター特性を実施例1と同様に測定し、結果を表4に示した。また、剥離が認められた大気中焼成サンプル(N o. 21、25、31および41)の共振器のQ値のデータは、表1の同一誘電体セラミック材料のものを表4に記した。

【0085】

【表4】

表 4

サンプル No.	誘電体セラミック材料組成	内部導体 材料	焼成雰囲気 (酸素分圧) (atm)	内部導体と誘電体 セラミック材料層 との剥離の有無	共振特性 Q値	セラミック 材料層厚さ t (μm)
21 (比較)	BaO (14.7%) -TiO ₂ -Nd ₂ O ₃ (15.3%) -Bi ₂ O ₃ (7.5%) -Al ₂ O ₃ (1.0%) -NbO (0.1%)	Ag	大気中	剥離発生	322	200
22	BaO (14.7%) -TiO ₂ -Nd ₂ O ₃ (15.3%) -Bi ₂ O ₃ (7.5%) -Al ₂ O ₃ (1.0%) -NbO (0.1%)	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	320	200
23	BaO (14.7%) -TiO ₂ -Nd ₂ O ₃ (15.3%) -Bi ₂ O ₃ (7.5%) -Al ₂ O ₃ (1.0%) -NbO (0.1%)	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	306	200
24 (比較)	BaO (14.7%) -TiO ₂ -Nd ₂ O ₃ (15.3%) -Bi ₂ O ₃ (7.5%) -Al ₂ O ₃ (1.0%) -NbO (0.1%)	Ag	1×10^{-4}	剥離なし	161	200
25 (比較)	BaO (14.7%) -TiO ₂ -Nd ₂ O ₃ (15.3%) -Bi ₂ O ₃ (7.5%) -Al ₂ O ₃ (1.0%) -NbO (0.1%)	Ag	大気中	剥離発生	322	400
26	BaO (14.7%) -TiO ₂ -Nd ₂ O ₃ (15.3%) -Bi ₂ O ₃ (7.5%) -Al ₂ O ₃ (1.0%) -NbO (0.1%)	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	318	400
31 (比較)	(Zr _{0.8} Sn _{0.2})TiO ₃	Ag	大気中	剥離発生	338	200
32	(Zr _{0.8} Sn _{0.2})TiO ₃	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	384	200
33	(Zr _{0.8} Sn _{0.2})TiO ₃	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	352	200
34 (比較)	(Zr _{0.8} Sn _{0.2})TiO ₃	Ag	1×10^{-4}	剥離なし	140	200
41 (比較)	(Pb _{0.8} Sn _{0.2})ZrO ₃	Ag	大気中	剥離発生	300	200
42	(Pb _{0.8} Sn _{0.2})ZrO ₃	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	310	200
43	(Pb _{0.8} Sn _{0.2})ZrO ₃	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	298	200
44	(Pb _{0.8} Sn _{0.2})ZrO ₃	Ag	1×10^{-4}	剥離なし	292	200
45	(Pb _{0.8} Sn _{0.2})ZrO ₃	Ag	1×10^{-3}	剥離なし	288	200
46	(Pb _{0.8} Sn _{0.2})ZrO ₃	Ag	1×10^{-4}	剥離なし	281	200

【0086】表4の結果から明らかなように、焼成雰囲気酸素分圧が本発明の範囲では剥離の発生がなく、焼成雰囲気酸素分圧を大気中とする剥離が発生している。また、焼成雰囲気酸素分圧が 1×10^{-4} となると、誘電体セラミック材料としてサンプルEおよびHを

用いた例では、共振器の特性が低下している。一方、誘電体セラミック材料としてサンプルIを用いた例では、焼成雰囲気酸素分圧が 1×10^{-3} であっても共振器の特性の低下は認められない。

【0087】なお、上記の本発明における誘電体セラミ

ック材料の焼結終了温度 T_{200} は、いずれも、 A_g の融点 $+150^{\circ}C$ 以上の温度であり、また熱収縮曲線から求めた焼結開始温度（図1：点C）と焼結終了温度 T_{200} （図1：点F）との距離において点Cから80%のところに相当する温度 T_{200}' （図1：点G）は A_g の融点 $+50^{\circ}C$ 以上の温度であることが確認された。

【0088】実施例3

誘電体セラミック材料として、表1に示すサンプルA、DおよびEを用い、それぞれの組成で実施例1と同様にしてグリーンシートを成型し、それに実施例1と同じ A_g 導体ペーストを用いてスクリーン印刷法により直線パターンを印刷した。印刷したシート上に、さらに、それぞれ同じ誘電体セラミック材料のグリーンシートを積層熱圧着して脱パインダー後、焼成雰囲気中の酸素分圧を 1×10^{-2} とし、他は表1に示すそれぞれの誘電体セラミック材料の焼成条件により焼成し、焼成体を得た。

【0089】焼成体のサイズは、縦6.5mm、横6.5mm、厚さ400 μm とした。また、 A_g 導体は、焼成体縦方向に1焼成体あたり24本をほぼ等間隔で配置し、導体の各直線パターンは、焼成後のサイズで長さ約4.6mm、幅約1mm、厚さ約40 μm となるように印刷した。なお、導体の印刷場所は、積層後外部に露出しない位置とした。

【0090】得られたそれぞれの焼成体（誘電体セラミック材料1組成あたり10個作製した）を透明ガラス板上に置き、ガラス板下部から可視光源を照射して透過光を目視による観察と常法による透過X線像の観察を行い、 A_g 導体の断線部分の有無を調べた。その結果、断線部分はそれぞれの誘電体セラミック材料の試料について1焼成体あたり5~10ヶ所であった。

銅粉（平均粒径5 μm ：純度99.9%以上）	9.0wt%
アクリル樹脂（パインダー）	2.5wt%
ターピネオール（溶剤）	7.5wt%

【0097】得られたそれぞれの共振器は、良好な共振器特性（Q値）を示した。

【0098】

【発明の効果】本発明によれば、内部導体を緻密化し、しかも表面性を良好にすることができ、かつ誘電率および誘電損失（ $Q \cdot f$ ）等に優れた誘電体セラミック材料を用いることができ、この結果Q値等の特性の向上を図ることができる。さらに、焼成時に内部導体層と誘電体セラミック層との剥離による不良品の発生や、内部導体層の断線等の発生を減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】焼結終了温度の求め方を説明するための熱収縮

【0091】比較例1

誘電体セラミック材料として、平均粒径約1 μm の窒化アルミニウム粉末を用い、さらに焼結助剤としてCaO換算で0.5wt%となる量の炭酸カルシウムを加え、パインダー等とともにスラリーとしてグリーンシートを作成した。 A_g 導体ペーストを用い、実施例3と同様のパターンを同様に印刷し、さらに同じグリーンシートを積層熱圧着して脱パインダー後、窒素ガス雰囲気中で温度1600 $^{\circ}C$ 、10分焼成して焼成体を得た。なお、焼成体や導体のサイズ、導体のパターンや印刷位置等は実施例3と同じとした。

【0092】得られた10個の焼成体について、実施例3と同様にして A_g 導体の断線部分の有無を調べた。その結果、断線部分は1焼成体あたり40~50ヶ所であり、さらに断線まで至らないが、導体の幅が狭窄した部分が多数認められた。

【0093】実施例3および比較例1より明らかなように、酸化物または酸化物の混合物を誘電体セラミック材料として用いた場合、熔融金属との濡れ性の悪い窒化アルミニウムを用いた場合と比較して、導体の断線事故発生率が大きく低下する。

【0094】実施例4

内部導体材料として銅を用い、誘電体セラミック材料として表1のサンプルA、CおよびIの組成を用い、焼成雰囲気として酸素分圧を 1×10^{-6} としたほかは実施例1と同様にして共振器を作成した。

【0095】なお、用いたCu導体ペーストは、以下に示す組成のものをも三本ロールにより混合分散して得たものである。

銅粉（平均粒径5 μm ：純度99.9%以上）	9.0wt%
アクリル樹脂（パインダー）	2.5wt%
ターピネオール（溶剤）	7.5wt%

曲線を示すグラフである。

【図2】本発明における積層型フィルタを模式的に示す概略構成図である。

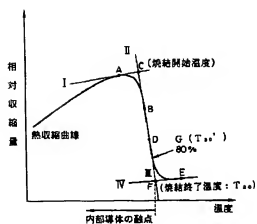
【図3】本発明における積層型フィルタを模式的に示す概略構成図である。

【図4】本発明における積層型フィルタを模式的に示す概略構成図である。

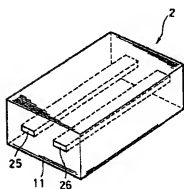
【符号の説明】

- 1、2、3 積層型フィルタ
- 11 誘電体セラミック材料の素体
- 21~23、25~29 内部導体

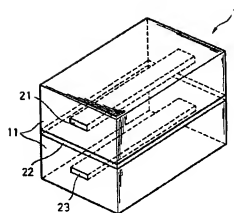
【図1】



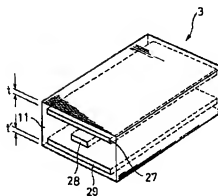
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

H 0 5 K 3/46

識別記号 序内整理番号

H 6921-4 E

T 6921-4 E

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 川村 敬三

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケー株式会社内